

(C) WPI / DERWENT

AN - 1999-064852 [06]

AP - JP19970124021 19970514

CPY - YOKO

DC - A25 A81 G03

FS - CPI

IC - C08G18/12 ; C08G18/48 ; C08L75/04 ; C09J175/04 ; C09K3/10

MC - A05-G02 A05-G03 A12-A05F G03-B02E4

PA - (YOKO ) YOKOHAMA RUBBER CO LTD

PN - JP10310624 A 19981124 DW199906 C08G18/12 005pp

PR - JP19970124021 19970514

XA - C1999-019634

XIC - C08G-018/12 ; C08G-018/48 ; C08L-075/04 ; C09J-175/04 ; C09K-003/10

AB - J10310624 The prepn. of a one-pot type moisture-curable urethane

sealing compsn. comprises: (a) reacting: (i) a mixt. contg. a polyether triol with a molecular weight of 1,000-7,000 and a polyether diol; with (ii) diisocyanates at a ratio NCO/OH of 1.1-2.5 by equivalent to give a urethane prepolymer; and (b) adding 0.2-5 pts. wt. (w.r.t. 100 pts. wt. of the urethane prepolymer) of a compound from polycaprolactone diol, polyester diol and/or polyether diol with a molecular weight of 500-3,000.

- ADVANTAGE - The sealing compsn. has good curing properties and reduced bubble content.

- (Dwg.0/0)

IW - PREPARATION ONE POT TYPE MOIST CURE POLYURETHANE SEAL COMPOSITION  
COMPRISE REACT MIXTURE CONTAIN POLYETHER TRI OL POLYETHER DIOL DI  
ISOCYANATE COMPOUND URETHANE PREPOLYMER ADD POLYCAPROLACTONE DIOL  
POLYESTER DIOL POLYETHER DIOL

IKW - PREPARATION ONE POT TYPE MOIST CURE POLYURETHANE SEAL COMPOSITION  
COMPRISE REACT MIXTURE CONTAIN POLYETHER TRI OL POLYETHER DIOL DI  
ISOCYANATE COMPOUND URETHANE PREPOLYMER ADD POLYCAPROLACTONE DIOL  
POLYESTER DIOL POLYETHER DIOL

NC - 001

OPD - 1997-05-14

ORD - 1998-11-24

PAW - (YOKO ) YOKOHAMA RUBBER CO LTD

TI - Preparation of one-pot type moisture-curable urethane] sealing composition - comprises reacting mixture containing polyether tri:ol and polyether diol with di:isocyanate compound to give urethane prepolymer and adding polycaprolactone diol, polyester diol and/or polyether diol

A01 - [001] 018 ; G1887-R G1854 G1843 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F73 ; R00370 G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D83 F47 ; R01295 G2131 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D77 D86 F43 ; H0033 H0011 ; H0077 H0044 H0011 ; P0931-R P1592 P0839 H0260 H0011 H0044 F41 F77 D01 D63 ; P1058-R P1592 P0964 H0260 F34 F77 H0044 H0011 D01 ; P1649 P1592 F77 H0011 D01 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; L9999 L2824 ; M9999 M2073 ; P0055 ; H0259 ; K9723 ; L9999 L2620 L2506 ;  
 - [002] 018 ; ND03 ; B9999 B5094 B4977 B4740 ; B9999 B4988-R B4977 B4740 ; Q9999 Q9007 ; N9999 N6780-R N6655 ; B9999 B5301 B5298 B5276 ; K9892 ; K9449 ;  
 - [003] 018 ; R05170 D01 D11 D10 D50 D61 D68 D95 F36 F35 Sn 4A ; C999 C102 C000 ; C999 C306 ;  
 - [004] 018 ; R05085 D00 D09 C- 4A ; A999 A237 ; A999 A419 ;  
 - [005] 018 ; R09416 G3123 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D76 D95 F41 F90 E00 E19 ; A999 A384 ;  
 - [006] 018 ; R01740 G2335 D00 F20 H- O- 6A ; A999 A157-R ;

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-310624

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>a</sup>

C 08 G 18/12

18/48

C 08 L 75/04

C 09 J 175/04

C 09 K 3/10

識別記号

F I

C 08 G 18/12

18/48

Z

C 08 L 75/04

C 09 J 175/04

C 09 K 3/10

D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-124021

(22)出願日

平成9年(1997)5月14日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 佐復 高弘

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 松田 秀行

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 西田 剛

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74)代理人 弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

(54)【発明の名称】湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物の製造方法及びその組成物

(57)【要約】

【課題】促進硬化時に、発泡現象が抑止される湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物の製造方法、ならびに前記製造方法により製造される組成物の提供。

【解決手段】分子量1000~7000のポリエーテルトリオールとポリエーテルジオールの混合ポリオールと、ジイソシアネートを、NCO/OH当量比が1.1~2.5となるように反応させてウレタンプレポリマー(A)を製造し、ついで、該ウレタンプレポリマー(A)100重量部に対し、分子量500~3000の液体もしくは固体のポリカプロラクトンジオール、ポリエステルジオール、および、ポリエーテルジオールからなる群から選ばれる少なくとも1つを、0.2~5重量部、添加することにより湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物を製造し、上記課題を達成する。

(2)

特開平10-310624

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】分子量1000～7000のポリエーテルトリオールとポリエーテルジオールの混合ポリオールと、ジイソシアネートを、NCO/OH当量比が1.1～2.5となるように反応させてウレタンプレポリマー(A)を製造し、ついで、該ウレタンプレポリマー(A)100重量部に対し、分子量500～3000の液体もしくは固体のポリカプロラクトンジオール、ポリエステルジオール、および、ポリエーテルジオールからなる群から選ばれる少なくとも1つを、0.2～5重量部、添加することを特徴とする湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物の製造方法。

【請求項2】分子量1000～7000のポリエーテルトリオールとポリエーテルジオールの混合ポリオールと、ジイソシアネートとを、NCO/OH当量比が1.1～2.5である範囲で反応させてなるウレタンプレポリマー(A)100重量部に、分子量500～3000の液体もしくは固体のポリカプロラクトンジオール0.2～5重量部を、添加してなる湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物の製造方法、および、その製造方法により製造される湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物に関する。詳しくは、硬化時に促進硬化を行なっても発泡が抑止される湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物の製造方法と、この製造方法により製造される湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】イソシアネート基を末端に有するウレタンプレポリマーは、シーリング材等のベースポリマーとして広く使用されてきた。このようなウレタンプレポリマーを含有するウレタンシーリング材組成物は、組成物中のポリマーのイソシアネート基が湿気と反応して硬化する際、炭酸ガスを副生する。特に高温、多湿の雰囲気下で硬化させると、組成物内部に達する湿気が多く、発泡現象が起り、シーリング材の界面の接着性が不良となるという問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、促進硬化を行なっても、発泡現象が抑止できる湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物の製造方法の提供と、その製造方法で製造される湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、分子量1000～7000のポリエーテルトリオールとポリエーテルジオールの混合物に、ジイソシアネートをN

2

CO基とOH基の当量比(NCO基/OH基)が1.1～2.5となるように反応させ、ウレタンプレポリマー(A)を製造し、ついで、ウレタンプレポリマー(A)100重量部に対し、分子量500～3000の液体もしくは固体のポリカプロラクトンジオール、ポリエステルジオール、および、ポリエーテルジオールからなる群から選ばれる少なくとも1つを、0.2～5重量部、添加する湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物の製造方法を提供する。

10 【0005】また、本発明は、分子量1000～7000のポリエーテルトリオールとポリエーテルジオールの混合物と、ジイソシアネートとを、NCO基とOH基の当量比(NCO基/OH基)が1.1～2.5であるよう含有するウレタンプレポリマー(A)100重量部に、分子量500～3000の液体もしくは固体のポリカプロラクトンジオール0.2～5重量部を、添加してなる湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物を提供する。

## 【0006】

20 【発明の実施の形態】以下に、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明の湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物の製造方法(以下、本発明の組成物の製造方法と記す)は、ポリエーテルトリオールとポリエーテルジオールの混合ポリオールに、ジイソシアネートを反応させウレタンプレポリマー(A)を製造した後に、さらに微量のジオールを後添加して反応させるものである。

30 【0007】本発明の混合ポリオール中のポリエーテルトリオールには、特に限定はなく、エチレンオキサイド、ブロビレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドと、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等の活性水素化合物との付加重合によって製造される各種のものが使用可能である。具体的には、ポリテトラメチレントリオール、ポリエチレントリオール、ポリブロビレントリオール、ポリオキシブロビレントリオール、ポリオキシブチレントリオール等を挙げることができる。これらのポリエーテルトリオールは、1種もしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。このポリエーテルトリオールは、平均分子量が1000～7000のものが用いられる。分子量をこの範囲にすることにより、得られるウレタン組成物の総不飽和度を低くすることが出来、結果的に高い平均官能基数を得ることが出来、より優れたシーリング性能を発現できるとともに、ウレタンシーリング材組成物の粘度が適度なものとなるからである。平均分子量は、より好ましくは4000～6000である。

40 【0008】本発明の混合ポリオール中のポリエーテルジオールには、特に限定はなく、エチレンオキサイド、ブロビレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドと、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等の活性水素化合物との付加重合によって製造される各種のものが使用可能である。具体的には、ポリテトラメチレントリオール、ポリエチレントリオール、ポリブロビレントリオール、ポリオキシブロビレントリオール、ポリオキシブチレントリオール等を挙げることができる。これらのポリエーテルトリオールは、1種もしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。このポリエーテルトリオールは、平均分子量が1000～7000のものが用いられる。分子量をこの範囲にすることにより、得られるウレタン組成物の総不飽和度を低くすることが出来、結果的に高い平均官能基数を得ることが出来、より優れたシーリング性能を発現できるとともに、ウレタンシーリング材組成物の粘度が適度なものとなるからである。平均分子量は、より好ましくは4000～6000である。

50 【0009】本発明の混合ポリオール中のポリエーテルジオールには、特に限定はなく、エチレンオキサイド、ブロビレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドと、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等の活性水素化合物との付加重合によって製造される各種のものが使用可能である。具体的には、ポリテトラメチレントリオール、ポリエチレントリオール、ポリブロビレントリオール、ポリオキシブロビレントリオール、ポリオキシブチレントリオール等を挙げることができる。これらのポリエーテルトリオールは、1種もしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。このポリエーテルトリオールは、平均分子量が1000～7000のものが用いられる。分子量をこの範囲にすることにより、得られるウレタン組成物の総不飽和度を低くすることが出来、結果的に高い平均官能基数を得ることが出来、より優れたシーリング性能を発現できるとともに、ウレタンシーリング材組成物の粘度が適度なものとなるからである。平均分子量は、より好ましくは4000～6000である。

(3)

特開平10-310624

3

オキサイド等のアルキレンオキサイドと、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、4, 4'-ジヒドロキシフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルプロパン等の活性水素化合物との付加重合によって製造される各種のものが使用可能である。具体的には、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール等を挙げることができる。これらのポリエーテルジオールは、1種もしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。このポリエーテルジオールは、平均分子量1000~7000のものが用いられる。分子量をこの範囲にすることにより、得られるウレタンプレポリマー(A)の総不飽和度を低くすることが出来、結果的に高い平均官能基数を得ることが出来、より優れたシーリング性能を発現できるとともに、ウレタンシーリング材組成物の粘度が適度なものとなるからである。平均分子量は、より好ましくは1000~4000である。

【0009】本発明の製造方法では、前述の混合ポリオールにジイソシアネートを反応させるが、トリオール、もしくは、ジオールを単独で用いるのではなく、混合して混合ポリオールを用いるのは、ゴム物性の強度と伸びを両立させるためである。混合ポリオールのトリオールとジオールの配合比は、モル比でジオール/トリオール=0.5~1.5、特に0.8~1.2であるのが好ましい。0.5未満では粘度が高く、1.5超では発泡を抑止できない。

【0010】本発明に用いられるジイソシアネートは、NCO基を1分子内に2つ有するイソシアネートであれば特に限定されず、各種のジイソシアネートが使用可能である。例えば、2, 4'-トリレンジイソシアネート、2, 6'-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート；キシリレンジイソシアネート等のアリール脂肪族ポリイソシアネート；等が好適に例示される。これらのジイソシアネートは、1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0011】混合ポリオールとジイソシアネートを反応させることにより、ウレタンプレポリマー(A)を得る。混合ポリオールとジイソシアネートは、NCO基とOH基の当量比(以下、NCO/OHと記す)=1.1~2.5となるように反応させる。1.1未満であると粘度が高く、2.5超であると系内に残存するイソシアネート残基が多くて、発泡現象を抑止出来ないからである。NCO/OHは、より好ましくは1.5~1.8

50

4

である。混合ポリオールとジイソシアネートとの反応において、反応温度は、用いる混合ポリオールの量により異なるが、80~100℃が好ましい。反応時間は、24~48時間が好ましい。

【0012】本発明の特徴は、上述のようにして得られたウレタンプレポリマー(A)に、さらに、液体もしくは固体の以下に詳述する特定のジオールを微量添加することである。特定のジオールとは、ポリカプロラクトンジオール、ポリエステルジオール、または、ポリエーテルジオールである。本発明に用いられるポリカプロラクトンジオールは、ε-カプロラクトンとエチレングリコール、プロピレングリコール等の活性水素化合物との開環重合により得られる各種のものが使用可能である。このようなポリカプロラクトンジオールとして、各種の市販品を利用することが出来、例えば、ダイセル化学工業(株)製のPCL205、PCL220AL、PCL3000等を挙げることができる。これらのポリカプロラクトンジオールは、1種もしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0013】微量添加されるポリエステルジオールは、特に限定ではなく、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の二塩基酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリブロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキサメチレンジオール、1, 3-ブチレンジオール、1, 6-ブタンジオール等の活性水素化合物との脱水縮合反応により得られる各種のポリエステルジオールが使用可能である。これらのポリエステルジオールは、1種もしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0014】上記ポリカプロラクトンジオール、ポリエステルジオールと共に用いることのできるポリエーテルジオールは、特に限定ではなく、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドと、エチレングリコール、プロピレングリコール等の活性水素化合物との付加重合によって製造される各種のものが使用可能である。具体的には、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール、ポリオキシブチレングリコール等を挙げることができる。これらのポリエーテルジオールは、1種もしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0015】ウレタンプレポリマー(A)に後添加するジオールの中で、特にポリカプロラクションが発泡を抑止する点で好ましい。用いるジオールが2種以上であれば、その組成は特に限定されないが、好ましくは、ポリカプロラクションに、ポリエステルジオールまたはポリエーテルジオールを、それぞれ単独か両方を加えて用いるのが好ましい。

【0016】本発明のウレタンプレポリマー(A)に後

(4)

特開平10-310624

5

添加する上述のジオールとしては、平均分子量が500～3000の液体もしくは固体のものが用いられる。500未満では、粘度の増加が著しく垂下性の低下を引き起こすからであり、3000超では、発泡を抑止する効果が十分では無くなるからである。平均分子量は、好ましくは500～1000である。

【0017】該ジオールの添加量は、ウレタンプレポリマー(A)100重量部に対し、0.2～5重量部である。さらに0.5～2重量部であるのが好ましい。0.2重量部未満では、発泡を抑止する効果が十分ではなく、5重量部超であると、ジオールとジイソシアネートが反応し分子量が増加し増粘し、本発明の組成物が垂下してしまうとともに、シーリング材として接着するのに有効なNCO基の数が十分ではないため組成物と被接着体たとえばガラス等との接着が十分では無くなるからである。

【0018】ジオールは、液体であればそのままウレタンプレポリマー(A)に添加することができ、固体であれば、反応系の反応温度をジオールの融点よりも高く設定することにより反応させることができる。

【0019】上述のように、この後添加するジオールは、ウレタンプレポリマー(A)合成時、もしくは合成前には添加しない。発泡抑制の効果がないからである。発泡現象は、ウレタンプレポリマー(A)合成時にポリオールに対し過剰のイソシアネートを添加し、未反応のまま遊離イソシアネートとして残ったイソシアネート残基により起こると考えられる。この反応系に微小量のジオールを後添加することにより、イソシアネート残基と反応させ、発泡を抑制することができると考えられる。したがって、ジオールの添加は、ウレタンプレポリマー(A)の合成後でなければならない。

【0020】ウレタンプレポリマー(A)と後添加する微小量のジオールとの反応において、反応温度は、用いるウレタンプレポリマー(A)とその量により異なるが、40～80°Cが好ましい。反応時間は、6～24時間が好ましい。

【0021】本発明の組成物は、上述の製造方法により得られるものであって、前述の分子量1000～7000のポリエーテルトリオールとポリエーテルジオールの混合ポリオールと、ジイソシアネートとを、NCO/O H当量比が1.1～2.5である範囲で反応させてなるウレタンプレポリマー(A)100重量部に、上述の分子量500～3000の液体もしくは固体のポリカプロラクトンジオール0.2～5重量部を、添加してなる湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物である。

【0022】本発明の製造方法で、前記必須の成分に加えて、任意のタイミングで他の添加剤を添加してもよい。添加してもよい添加剤としては、充填剤、可塑剤、溶剤、反応促進触媒等の添加剤を挙げることができる。充填剤としては、カーボンブラック、クレー、タルク、

10

6

炭酸カルシウム、ホワイトカーボン、無水珪酸、あるいはこれらの混合物が挙げられる。充填剤の含有量は、本発明の組成物中、40～70重量%が好ましい。可塑剤としては、ジ・イソデシルフタール(DIDP)、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸誘導体や、テトラヒドロフタル酸、アゼライン酸、マレイイン酸、トリメリット酸、イソフタル酸、アジピン酸、クエン酸等の誘導体等が挙げられる。可塑剤の含有量は、本発明の組成物中、5～30重量%が好ましい。溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素や、ミネラルスピリット等が挙げられる。溶剤の含有量は、本発明の組成物中、1～5重量%が好ましい。反応促進触媒としては、ジオクチル錫ジラウレート(DOTL)、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、第一錫オクテート、オクチル酸鉛、トリエチレンアミン、ペンタメチレンジエチレントリアミン等が挙げられる。反応促進触媒の含有量は、本発明の組成物中、0.1～1重量%が好ましい。

20

【0023】本発明の製造方法は、混合ポリオールとジイソシアネートとから得られるウレタンプレポリマー(A)に微量のジオールを後添加することにより、促進硬化、例えば、40°Cの温水中での促進硬化を行なっても、発泡現象を抑止することができるという効果を有する。本発明は、このような優れた効果を得るために、ウレタンプレポリマーを製造後、ブジポリマー製造に用いた反応器をそのまま用い、微量のジオールを添加するだけという簡易な方法によればよく、発泡現象を抑止するのに優れる簡便な方法である。また、ウレタンプレポリマー(A)に添加するジオールの量を特定の範囲の量とすることにより、本発明の組成物の粘度が増加することなく、組成物が垂下するということがない。さらに、本発明の組成物はガラス等の被接着体との接着性にも優れる。

【0024】このような効果を有する本発明の製造方法により得られる本発明の組成物は、自動車用シーリング材や建物用シーリング材として有用である。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

#### ウレタンプレポリマー(A)の製造

ポリエーテルトリオール(ポリプロピレントリオール、分子量5000)70重量部と、ポリエーテルジオール(ポリプロピレングリコール、2000)30重量部と、可塑剤としてジ・イソデシル・フタレート(DIDP)20重量部を反応容器に入れ120°C、 $1 \times 10^{-2}$  atmで12時間減圧脱水した後、50°Cに冷却し、ここにジフェニルメタンジイソシアネート15重量部を攪拌しながら添加し、80°Cで36時間反応させて、ウレタンプレポリマー(A)を得た。

50

(5)

特開平10-310624

7

【0026】(実施例1~7)得られたウレタンプレポリマー(A)と、下記表1に示す化合物とを、表1に示す組成に配合し、湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成物を得た。なお、表1に示す化合物は以下のとおりである。

可塑剤：ジ・イソデシル・フタレート(DIDP)

溶剤：ミネラルズビリット

反応促進触媒：ジオクチル錫ジラウレート(DOTL)

ジオール1：ポリカブロラクトングリコール(PCL205)、ダイセル化学工業(株)製、分子量500

ジオール2：ポリカブロラクトングリコール(PCL20AL)、ダイセル化学工業(株)製、分子量2000

ジオール3：ポリカブロラクトングリコール(PCL3000)、ダイセル化学工業(株)製、分子量3000

ジオール4：ポリプロピレングリコール(PPG2000)、旭硝子社製、分子量2000

ジオール5：ポリエステルグリコール(1,6-ヘキサンジオールとアジピン酸よりなるジオール)、分子量2000

【0027】得られた組成物について、以下の物性を測定評価した。

#### 物性の評価

##### 1) 発泡性

実施例で得られた組成物をガラスに塗布し3時間放置後、40°Cの温水中にて3日間硬化させた。硬化後、組\*

表 1

	実 施 例							比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
ウレタンプレポリマー	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック	100	100	100	100	100	100	100	100	100
可塑剤	30	30	30	30	30	30	30	30	30
溶剤	7	7	7	7	7	7	7	7	7
触媒	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ジオール1	0.2	0.5	0.2						15
ジオール2				0.2		0.2			
ジオール3						0.2			
ジオール4							0.2		
ジオール5									
発泡性(%)	3	0	0	2	3	10	8	40	0
垂下性	○	○	○	○	○	○	○	○	×
接着性	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	PS

【0030】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、高温多湿下、例えば40°Cの温水中で促進硬化を行なっても、発泡が抑止され、経時に垂下することなく、また優れた接着性を有する湿気硬化型一液ウレタンシーリング材組成

物を得ることができる。また、本発明の製造方法により得られる本発明の組成物は、上述の特性を有し、1液性の湿気硬化型の自動車用シーリング材、建物用シーリング材等に有用である。

8

\* 成物とガラスの全接着面積中、発泡が起こっている面積を測定し面積率(%)を求めた。

##### 2) 垂下性

実施例で得られた組成物をガラスに塗布し、ガラスを90°に保ち、組成物が経時で垂下するかを観察した。表中、○は経時で垂下がなかったことを、×は垂下があったことを示す。

##### 3) 接着性

実施例で得られた組成物をガラスに塗布し、JIS A 10 5758に準拠して組成物のガラスへの接着性を測定評価した。なお、組成物をガラスに塗布するに先立ち、MS-90(横浜ゴム(株)製)をプライマーとして塗布した。表中、CFは硬化した組成物が凝集破壊したこと、PSはプライマーと硬化した組成物との界面剥離が起きたことを示す。結果を表1に示す。

【0028】(比較例1)ウレタンプレポリマーにジオールを後添加しなかった以外は、実施例1と同様にして組成物を得た。得られた組成物について実施例と同様にして物性の評価を行なった。

(比較例2)ウレタンプレポリマーにジオール2を表1に示す配合で後添加した以外は、実施例1と同様にして組成物を得た。得られた組成物について実施例と同様にして物性の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】